

550459

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
14 octobre 2004 (14.10.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2004/087988 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : **C23C 16/18**

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2004/000678

(22) Date de dépôt international : 19 mars 2004 (19.03.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
03/03613 25 mars 2003 (25.03.2003) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :  
**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 PARIS (FR). **QUALIFLOW** [FR/FR]; Parc du Millénaire, 350, rue Alfred Nobel, F-34000 Montpellier (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **DECAMS, Jean-Manuel** [FR/FR]; 19, rue du Vercors, F-38240 Meylan (FR). **GUILLON, Hervé** [FR/FR]; 4, rue de la Grange, F-38240 Meylan (FR). **DOPPELT, Pascal** [FR/FR]; 66, avenue Hoche, F-93130 Noisy-le-Sec (FR).

(74) Mandataires : **SUEUR, Yvette** etc.; 109, boulevard Haussmann, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR CVD DEPOSITION OF A SILVER FILM ON A SUBSTRATE

(54) Titre : PROCEDE POUR LE DEPOT PAR CVD D'UN FILM D'ARGENT SUR UN SUBSTRAT

(57) Abstract: The invention relates to the deposition of thin silver films on various substrates, particularly superconductor substrates. The method consists of CVD deposition of silver on a substrate with the aid of a silver precursor solution. The silver precursor is an RCO<sub>2</sub>Ag silver carboxylate, wherein R is a linear or branched radical having 3-7 carbon atoms, used in the form of an organic liquid solution. The precursor concentration of the solution ranges from 0.01 to 0.6 mol/l. The organic liquid comprises an amine and/or a nitrile and, optionally, a solvent whose evaporation temperature is lower than the decomposition temperature of the precursor. The percentage by volume of the amine and/or nitrile in the organic liquid is more than 0.1 %.

(57) Abrégé : L'invention concerne le dépôt de films minces d'argent sur divers substrats, notamment sur des substrats supraconducteurs. Le procédé consiste à effectuer un dépôt d'argent par CVD sur un substrat à l'aide d'une solution de précurseur d'argent. Le précurseur d'argent est un carboxylate d'argent RCO<sub>2</sub>Ag dans lequel R est un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 3 à 7 atomes de carbone, utilisé sous forme d'une solution dans un liquide organique. La concentration en précurseur de la solution est entre 0,01 et 0,6 mol/l. Le liquide organique comprend une amine et/ou un nitrile, et éventuellement un solvant dont la température d'évaporation est inférieure à la température de décomposition du précurseur. Le pourcentage en volume de l'amine et/ou du nitrile dans le liquide organique est supérieur à 0,1 %.

WO 2004/087988 A1

## Procédé pour le dépôt par CVD d'un film d'argent sur un substrat

La présente invention concerne le dépôt de films minces d'argent sur divers substrats, notamment sur des substrats supraconducteurs.

L'argent est un métal peu oxydable, chimiquement assez stable, qui présente des propriétés électriques remarquables. C'est en effet le métal le plus conducteur qui soit connu ( $\rho = 1.57 \mu\Omega.\text{cm}$ ). C'est pourquoi son utilisation sous forme de film mince présente de nombreux avantages dans le domaine des supraconducteurs à haute température critique  $T_c$  et en micro-  
10 électronique. Pour les supraconducteurs hautes  $T_c$ , il a été montré qu'une couche métallique et en particulier une couche d'argent placée directement au-dessus ou en-dessous du matériau supraconducteur améliorerait de façon significative la durée de vie du dispositif, câble ou ruban. Dans le domaine  
15 de la microélectronique et des écrans plats (technologie TFT = Thin Film Transistors), l'argent peut être utilisé en connectique dans les composants électroniques en remplacement de l'aluminium ou du cuivre actuellement utilisé.

Il existe divers procédés pour obtenir un dépôt  
20 d'argent sur un substrat.

Un procédé consistant à faire une évaporation flash de pivalate d'argent sous forme solide a été décrit par S. Samiolenkov, et al., (Chem. Vap. Deposition, 2002, 8, n° 2, 74). Cependant, la température requise pour évaporer  
25 le pivalate est au moins égale à la température de décomposition, ce qui génère des pertes de produit et un mauvais rendement.

D'autres composés ont été utilisés pour faire des dépôts d'Ag par CVD. Ainsi l'utilisation de complexes  
30 (1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedionato) argent [bis-(triméthylsilyl)acétylène, a été décrite par Chi, Kai-Ming, et al., [Chem. Vap. Deposition (2001), 7, n° 3, 117-120]. L'utilisation de précurseurs d'argent du type  $\beta$ -dicétonate fluoré pour déposer des films d'argent par CVD a été décrite

notamment dans JP-08053470. US-5096737 décrit des précurseurs pour le dépôt par CVD de films de divers métaux sur un substrat. Les précurseurs sont du type (COD)M(I)(hfacac), M étant Cu, Ag, Rh, Ir. Toutefois, dans tous ces procédés, 5 l'utilisation de précurseurs fluorés risque d'introduire du fluor dans les couches d'argent déposées.

Des procédés utilisant des solutions de précurseurs ont été décrits notamment par J-P Sénateur, et al., ("Pulsed Injection MOCVD of Functional Electronic Oxides", Adv. 10 Mater. Opt. Electron, 10, 155, 2000) et par H. Guillon, et al., ("Injection MOCVD, historical and state of the art", Multimetox Network Newsletter, Issue 4, November 2001, p. 3). Ces techniques ne peuvent toutefois être utilisées que pour des dépôts de métaux pour lesquels il existe des 15 précurseurs solubles dans des solvants utilisables en CVD. Or les complexes d'argent non fluorés décrits dans l'art antérieur sont généralement peu solubles dans de tels solvants.

Le but de la présente invention est de proposer un 20 procédé de dépôt d'une couche d'argent sur un substrat, par un choix approprié de réactifs permettant la dissolution d'un précurseur d'argent dans un solvant utilisable en CVD.

Le procédé selon l'invention pour le dépôt d'un film d'Ag sur un substrat consiste à effectuer un dépôt d'argent 25 par CVD sur ledit substrat à l'aide d'une solution de précurseur d'argent. Il est caractérisé en ce que :

- le précurseur d'argent est un carboxylate d'argent  $\text{RCO}_2\text{Ag}$  dans lequel R est un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 3 à 7 atomes de carbone, utilisé sous 30 forme d'une solution dans un liquide organique ;

- la concentration en précurseur de la solution est entre 0,01 et 0,6 mol/l ;

- Le liquide organique comprend une amine et/ou un nitrile, et éventuellement un solvant dont la température 35 d'évaporation est inférieure à la température de décomposition du précurseur ;

- le pourcentage en volume de l'amine et/ou du nitrile dans le liquide organique est supérieur à 0,1 %.

Parmi les précurseurs d'argent, le pivalate d'argent  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}_2\text{Ag}$  est particulièrement préféré. Sa température de décomposition est de 200 °C.

Parmi les solvants, on préfère les composés organiques  
5 qui sont liquides à température ambiante et jusqu'à environ 200°C dans les conditions normales de pression. A titre d'exemple, on peut citer le mésitylène, le cyclohexane, le xylène, le toluène et le n-octane.

L'amine peut être choisie parmi les monoamines primaires, secondaires ou tertiaires, ou parmi les polyamines. A  
10 titre d'exemple de monoamines, on peut citer la n-hexylamine, l'isobutylamine, la disecbutylamine, la triéthylamine, la benzylamine, l'éthanolamine et la diisopropylamine. Comme exemples de polyamines, on peut citer la tétraméthyl-  
15 éthylènediamine.

Le nitrile peut être choisi parmi l'acétonitrile, le valéronitrile, le benzonitrile et le propionitrile.

Parmi les liquides organiques, on préfère tout particulièrement les mélanges de mésitylène avec la n-hexylamine,  
20 l'isobutylamine, la diisopropylamine, la triéthylamine, l'acétonitrile, le benzonitrile ou le valéronitrile, les mélanges de propionitrile avec l'hexylamine, l'isobutylamine, la diisopropylamine ou la benzylamine, les mélanges de cyclohexane avec l'hexylamine, l'isobutylamine, la  
25 diisopropylamine ou la disecbutylamine.

Le substrat sur lequel la couche d'argent est déposée peut être un matériau supraconducteur à haute  $T_c$ , une céramique dense ou une céramique poreuse, un polymère thermorésistant, un verre,  $\text{MgO}$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{AsGa}$ ,  $\text{InP}$ ,  
30  $\text{SiC}$  et  $\text{SiGe}$ .

Le procédé permet d'obtenir des dépôts d'argent ayant une épaisseur jusqu'à 800 nm.

Lors de la mise en œuvre du procédé de dépôt de couches d'argent sur un support, la composition contenant le précur-  
35 seur d'argent est envoyée dans un dispositif de vaporisation par l'intermédiaire duquel elle est introduite dans une enceinte de dépôt à température élevée qui contient le support sur lequel la couche d'argent doit être déposée. Avant

son arrivée dans le dispositif de vaporisation, la composition est généralement maintenue dans un réservoir à température ambiante. La vaporisation de la composition de précurseur peut être effectuée à l'aide de divers dispositifs connus de l'homme de métier. A titre d'exemple préféré, on peut citer le dispositif décrit dans Chem. Mat. 13, 3993 (2001), commercialisé par la société Jipelec sous le nom de "InJect Système d'injection et d'évaporation de précurseurs liquides purs ou sous forme de solutions". La température du substrat à revêtir et la température dans l'enceinte de dépôt est entre 200 et 450°C. L'enceinte de dépôt est sous atmosphère d'oxygène ou sous atmosphère d'hydrogène et sous une pression inférieure ou égale à 15 Torr. L'hydrogène ou l'oxygène peuvent être introduit dans l'enceinte de dépôt sous forme d'un mélange avec N<sub>2</sub> dans lequel le rapport en volume H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> est inférieur ou égal à 1.

Un plasma froid peut éventuellement être ajouté autour du support. Lorsque le dépôt est effectué en présence de plasma, il est suffisant que le support destiné à recevoir la couche d'argent soit maintenu à la même température qui règne dans l'évaporateur. En l'absence de plasma, il est nécessaire que ledit support soit à une température supérieure à celle de l'évaporateur, la différence de température étant au moins égale à 20°C, de préférence au moins égale à 50°C, afin d'éviter le dépôt d'argent sur les parois de réacteur. La couche d'argent peut être déposée sur le support comme première couche ou comme n<sup>ème</sup> couche de métallisation pour les dispositifs électroniques nécessitant plusieurs niveaux de métallisation. Le support peut être constitué par l'un des matériaux précités pris tel quel, ou bien par l'un de ces matériaux portant une ou plusieurs couches intermédiaires. A titre d'exemple de couches intermédiaires, on peut citer les films métalliques (par exemple un film de Ni), une couche organique (par exemple un couche d'un matériau polymère), ou les couches de diffusion constituées par un matériau choisi par exemple parmi TiN, TiSiN, Ta, TaN, TaSiN, WN et WSiN.

L'épaisseur de la couche d'argent qui se dépose sur le support dépend de la concentration de la composition de précurseur, du débit de cette composition lors du passage dans le dispositif de vaporisation, de la durée de la vaporisation, des températures respectives dans le réacteur et sur le support. De manière générale, on utilise des compositions moins concentrées et/ou de débits plus faibles pour l'obtention de couches fines, et des compositions plus concentrées et/ou des débits plus élevés pour l'obtention de couches épaisses. Par couche fine, on entend généralement une couche ayant une épaisseur inférieure à ou égale à 50 nm, dite couche de nucléation. Par couche épaisse, on entend généralement une couche ayant une épaisseur entre 50 nm et 1 µm.

Pour l'obtention de couches épaisses, l'on peut utiliser les compositions dans un solvant à coefficient de dissolution élevée, à une concentration en précurseur proche de la saturation. La concentration doit rester inférieure à la valeur à saturation, afin d'éviter la reprecipitation du précurseur qui aurait pour effet de gêner la vaporisation.

Pour l'obtention de couches minces, on peut utiliser les solvants dans lesquels la solubilité du précurseur est plus faible. On peut également utiliser un liquide organique non solvant du précurseur et chimiquement inerte vis-à-vis du précurseur pour diluer une composition de précurseur selon l'invention.

La mise en œuvre du procédé de l'invention pour le dépôt de couches d'argent par CVD permet d'obtenir des couches d'argent de bonne qualité ayant une bonne adhérence au support sur lequel elles sont déposées.

La présente invention est illustrée plus en détail par les exemples suivants, auxquels elle n'est cependant pas limitée.

Les exemples ont été réalisés à l'aide d'un réacteur CVD constitué par un dispositif "InJect" précité, couplé à une enceinte de dépôt chimique en phase vapeur. Ledit dispositif "InJect" comprend quatre parties principales : le réservoir de stockage de la solution, un injecteur relié par une ligne d'alimentation au réservoir de stockage et muni

o

d'un dispositif de commande électronique, une ligne d'alimentation en gaz vecteur ou porteur neutre (par exemple l'azote) et un évaporateur. L'enceinte de dépôt chimique en phase vapeur, qui contient le substrat à revêtir, comprend  
5 des moyens de chauffage, une alimentation en oxygène ou en hydrogène, et des moyens de pompage et de régulation de la pression réduite. L'évaporateur est connecté à l'enceinte de dépôt chimique en phase vapeur par une canalisation qui est munie de moyens de chauffage et qui est maintenue à la même  
10 température que l'évaporateur. L'enceinte de dépôt chimique en phase vapeur et le substrat à revêtir qui y est placé sont maintenus à une température supérieure à celle de l'évaporateur. La solution de précurseur d'argent est introduite dans le réservoir maintenu à une pression de 1  
15 bar, puis propulsée à partir dudit réservoir grâce à l'injecteur par différence de pression dans l'évaporateur qui est maintenu sous vide. Le débit d'injection est contrôlé par l'injecteur que l'on peut considérer comme une microélectrovanne et qui est commandé par un ordinateur.

20

### Exemple 1

A l'aide d'une solution de mésitylène-diisopropylamine contenant 1,25% en volume de diisopropylamine et 0,03 mol/l de pivalate d'argent, on a déposé un film d'argent sur un substrat placé dans l'enceinte de dépôt à 250°C sous une  
25 pression de 7,5 Torr. La solution de pivalate est évaporée à 150°C et envoyée dans l'évaporateur avec un débit de 16 ml/h, en même temps que de l'oxygène gazeux avec un débit de 6 ml/min ( $O_2/N_2 = 0,075$ ) et de l'azote avec un débit 80 ml/min.

30 Deux échantillons ont été préparés selon ce procédé, l'un avec un substrat monocristallin de  $MgO$ , l'autre avec un substrat monocristallin de  $LaAlO_3$ .

Pour les deux échantillons, on a obtenu un film d'argent adhérent de bonne qualité avec une épaisseur de  
35 320-365 nm.

Les figures 1a et 1b représentent les clichés de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de la surface du

dépôt d'Ag obtenu sur le substrat MgO sous différents grossissement.

Les figures 2a et 2b représente les clichés de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de la surface du  
5 dépôt d'Ag obtenu sur le substrat LaAlO<sub>3</sub> sous différents grossissements.

La figure 3 représente le diagramme de diffraction des RX du dépôt obtenu sur le substrat monocristallin de MgO. N représente le nombre de coups, en unités arbitraires. 2θ  
10 représente l'angle de diffraction, en degrés.

#### Exemple 2

On a reproduit le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, en remplaçant la diisopropylamine par la n-hexylamine, respectivement avec un substrat monocristallin de MgO, et  
15 avec un substrat monocristallin de LaAlO<sub>3</sub>.

Pour les deux échantillons, on a obtenu un film d'argent adhérent de bonne qualité avec une épaisseur d'environ 300 nm.

#### Exemple 3

20 A l'aide d'une solution de mésitylène-diisopropylamine contenant 12,08% en volume de diisopropylamine et 0,05 mol/l de pivalate d'argent, on a déposé un film d'argent sur un substrat monocristallin de Si maintenu à 300°C et placé dans l'enceinte de dépôt à 150°C sous une pression de 7,5 Torr.  
25 La solution de pivalate a été évaporée à 150°C et envoyée dans l'évaporateur avec un débit de 8,5 ml/h, en même temps que de l'hydrogène gazeux avec un débit de 30 ml/min (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 0,13) et de l'azote avec un débit 230 ml/min.

Un film d'argent ayant une épaisseur de 250 nm a été  
30 déposé en 35 minutes, avec une vitesse de croissance de 0,43 µm/h.

#### Exemple 4

A l'aide d'une solution de mésitylène-diisopropylamine contenant 2,5% en volume de diisopropylamine et 0,06 mol/l  
35 de pivalate d'argent, on a déposé un film d'argent sur un substrat maintenu à 320°C et placé dans l'enceinte de dépôt



o

à 150°C sous une pression de 7,5 Torr. La solution de pivalate a été évaporée à 150°C et envoyée dans l'évaporateur avec un débit de 37 ml/h, en même temps que de l'oxygène gazeux avec un débit de 71 ml/min ( $O_2/N_2 = 0,8875$ ) et de  
5 l'azote avec un débit 80 ml/min.

Deux échantillons ont été préparés selon ce procédé, l'un avec un substrat monocristallin de Si, l'autre avec un substrat  $SiO_2/Si$ . Un film d'argent ayant une épaisseur de 150 nm a été déposé en 8 minutes, avec une vitesse de  
10 croissance de 1,125 microns/h.

Pour les films obtenus dans les exemples 2 à 4, l'aspect des clichés de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de la surface du dépôt d'Ag est identique à ceux qui sont reproduits sur les figures 1a, 1b, 2a et 2b.

15

### Revendications

1. Procédé de dépôt d'un film d'argent sur un substrat, consistant à effectuer un dépôt d'argent par CVD sur ledit substrat à l'aide d'une solution de précurseur d'argent, caractérisé en ce que :

- le précurseur d'argent est un carboxylate d'argent  $\text{RCO}_2\text{Ag}$  dans lequel R est un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 3 à 7 atomes de carbone, utilisé sous forme d'une solution dans un liquide organique ;
- la concentration en précurseur de la solution est entre 0,01 et 0,6 mol/l ;
- Le liquide organique comprend une amine et/ou un nitrile, et éventuellement un solvant dont la température d'évaporation est inférieure à la température de décomposition du précurseur ;
- le pourcentage en volume de l'amine et/ou du nitrile dans le liquide organique est supérieur à 0,1 %.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le précurseur d'argent est le pivalate d'argent  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}_2\text{Ag}$ .

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le solvant est un composé organique liquide à température ambiante et jusqu'à environ 200°C dans les conditions normales de pression.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi le mésitylène, le cyclohexane, le xylène, le toluène et le n-octane.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'amine est une monoamine choisie parmi la n-hexylamine, l'isobutylamine, la diisobutylamine, la triéthylamine, la benzylamine, l'éthanolamine et la diisopropylamine.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'amine est une polyamine.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le nitrile est choisi parmi l'acétonitrile, le valéronitrile, le benzonitrile et le propionitrile.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat est formé par un matériau choisi parmi

les matériaux supraconducteurs à haute  $T_c$ , les céramiques, les polymères thermorésistants, les verres,  $MgO$ ,  $LaAlO_3$ ,  $Ni$ ,  $Si$ ,  $AsGa$ ,  $InP$ ,  $SiC$  et  $SiGe$ .

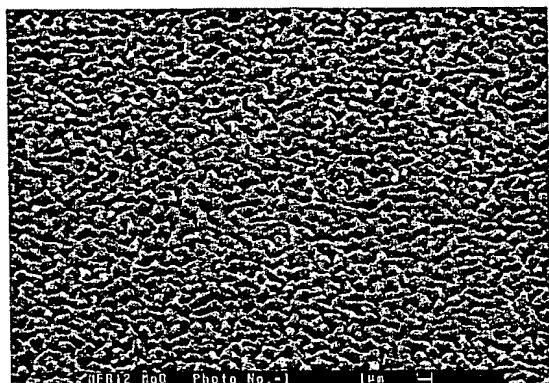
9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en  
5 ce que la température du substrat à revêtir est entre 200 et 450°C.

10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre sous atmosphère d'oxygène ou sous atmosphère d'hydrogène.

10 11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'un plasma froid est ajouté autour du substrat.

1 / 2

**Fig. 1**



1 μm

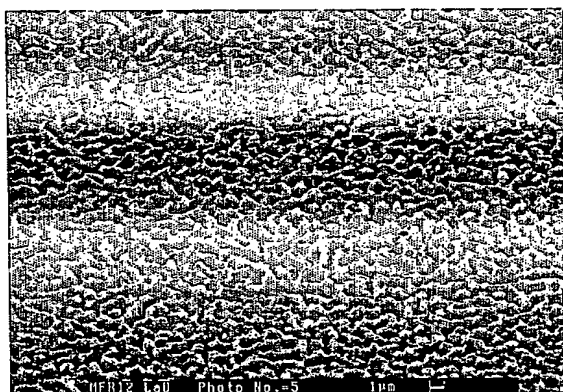
(a)



300 nm

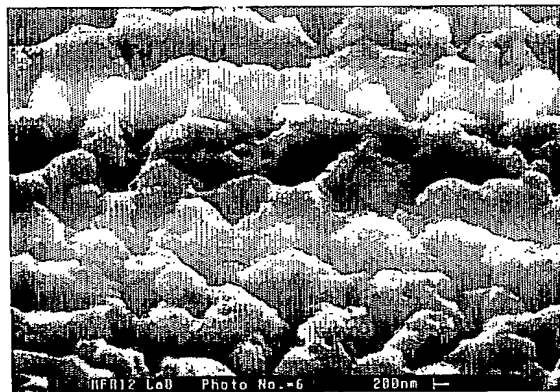
(b)

**Fig. 2**



1 μm

(a)

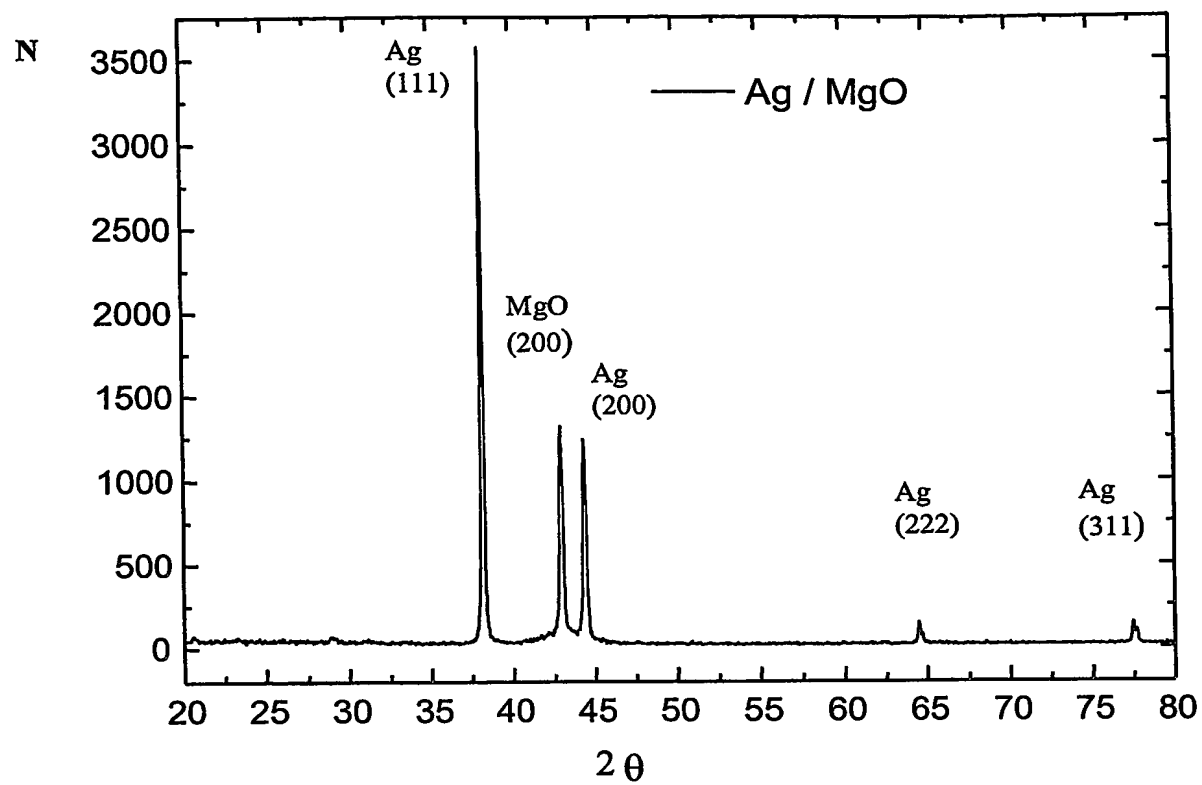


200 nm

(b)

2 / 2

fig. 3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/000678

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C23C16/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KUZMINA N. ET AL: "Silver pivalate as a new volatile precursor for thin film deposition" JOURNAL DE PHYSIQUE IV (PROCEEDINGS), vol. 9, 1999, pages 923-928, XP001154782 France	1-3,5,8, 9
A	the whole document	4,6,7, 10,11
A	----- EDWARDS DENIS A. ET AL: "Aerosol-assisted chemical vapour deposition (AACVD) of silver films from triorganophosphine adducts of silver carboxylates..." INORGANICA CHIMICA ACTA, vol. 328, 2002, pages 134-146, XP002261244 the whole document -----	1-11
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 August 2004

Date of mailing of the international search report

03/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Joffreau, P-O

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/000678

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SZLYK E ET AL: "CVD OF AGI COMPLEXES WITH TERTIARY PHOSPHINES AND PERFLUORINATED CARBOXYLATES - A NEW CLASS OF SILVER PRECURSORS" CHEMICAL VAPOR DEPOSITION, VCH PUBLISHERS, WEINHEIM, DE, vol. 7, no. 3, 1 May 2001 (2001-05-01), pages 111-116, XP001005129 ISSN: 0948-1907 the whole document	1-11
A	PARAMONOV N. ET AL: "MOCVD of Ag Thin Films" JOURNAL DE PHYSIQUE IV: PROCEEDINGS, vol. 11, no. Pr3, 2001, pages 645-652, XP009021057 the whole document	1-11
A	SZLYK E ET AL: "AU AND AG COMPLEXES WITH TERTIARY PHOSPHINES AND PERFLUORINATED CARBOXYLATES AS PRECURSORS FOR CVD OF GOLD AND SILVER" CHEMICAL VAPOR DEPOSITION, VCH PUBLISHERS, WEINHEIM, DE, vol. 6, no. 3, June 2000 (2000-06), pages 105-108, XP000927907 ISSN: 0948-1907 the whole document	1-11

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2004/000678

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C23C16/18

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C23C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, INSPEC, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	KUZMINA N. ET AL: "Silver pivalate as a new volatile precursor for thin film deposition" JOURNAL DE PHYSIQUE IV (PROCEEDINGS), vol. 9, 1999, pages 923-928, XP001154782 France	1-3,5,8, 9
A	le document en entier	4,6,7, 10,11
A	EDWARDS DENIS A. ET AL: "Aerosol-assisted chemical vapour deposition (AACVD) of silver films from triorganophosphine adducts of silver carboxylates..." INORGANICA CHIMICA ACTA, vol. 328, 2002, pages 134-146, XP002261244 le document en entier	1-11

-/--



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 août 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/09/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Joffreau, P-0



C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	SZLYK E ET AL: "CVD OF AGI COMPLEXES WITH TERTIARY PHOSPHINES AND PERFLUORINATED CARBOXYLATES - A NEW CLASS OF SILVER PRECURSORS" CHEMICAL VAPOR DEPOSITION, VCH PUBLISHERS, WEINHEIM, DE, vol. 7, no. 3, 1 mai 2001 (2001-05-01), pages 111-116, XP001005129 ISSN: 0948-1907 le document en entier -----	1-11
A	PARAMONOV N. ET AL: "MOCVD of Ag Thin Films" JOURNAL DE PHYSIQUE IV: PROCEEDINGS, vol. 11, no. Pr3, 2001, pages 645-652, XP009021057 le document en entier -----	1-11
A	SZLYK E ET AL: "AU AND AG COMPLEXES WITH TERTIARY PHOSPHINES AND PERFLUORINATED CARBOXYLATES AS PRECURSORS FOR CVD OF GOLD AND SILVER" CHEMICAL VAPOR DEPOSITION, VCH PUBLISHERS, WEINHEIM, DE, vol. 6, no. 3, juin 2000 (2000-06), pages 105-108, XP000927907 ISSN: 0948-1907 le document en entier -----	1-11